

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126396

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

---

(51)Int.Cl.

C08G 79/00

---

(21)Application number : 05-275518

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 04.11.1993

(72)Inventor : TANI MASAOKI  
FUKUSHIMA YOSHIKI  
OKADA AKANE  
MIZUTANI KATSUYA

---

(54) ORGANIC/INORGANIC SILICON POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a silicon polymer having both the characteristics of an inorganic material and those of an organic material by covalently bonding an organic polymer layer to a crystalline laminate structure composed of a tetrahedral structure having silicon or germanium as the central atoms and an octahedral structure having a metal as the central atom.

**CONSTITUTION:** This silicon polymer comprises (A) a crystalline laminate structure composed of a tetrahedral structure having at least either Si or Ge or a combination thereof with at least one member selected from among Al, Fe and P as the central atom and an octahedral structure having at least one member selected from among Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V and Zr as the central atom and (B) an organic polymer layer formed by covalently bonding organic groups each having a polymerizable reactive group to part of the Si or Ge atoms as the central atoms of the tetrahedral structure, and bonding the reactive groups of the organic groups to an organic compound polymerizable with the reactive group.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126396

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 79/00

識別記号  
NUR

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-275518

(22) 出願日 平成5年(1993)11月4日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 谷 昌明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機珪素系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 無機素材と有機素材との特徴を併せもつ無機-有機ハイブリッド型重合体とその製造方法を提供すること。

【構成】 アルコキシ基と反応基をもつ有機基とを備えたオルガノアルコキシシランと金属の塩またはアルコキシドとをアルカリ性の液中で反応させる。この反応により珪素を中心とする4面体面と金属中心とする8面体面との結晶性の積層構造体を形成する。この積層構造体の有機基の反応基と共重合する有機化合物を混合して重合して結晶性積層構造を有する有機珪素系重合体とする製造方法ならびに得られた有機珪素系重合体。この有機珪素系重合体は高硬度や耐熱性などの無機材料の特徴と、可撓性や常温での成膜性などの有機材料の特徴を内蔵して組成により一方の特徴をより発現することができ、フィルムやコート材として利用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子、または該原子の一部をAl、Fe、Pから選ばれる少なくとも1種の原子により置換した原子を中心原子とする4面体面構造とMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属を中心原子とする8面体面構造とからなる結晶性の積層構造体と、該積層構造体に共有結合で結合した有機重合体層とから構成される有機重合体であって、

該積層構造体を形成する4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の少なくとも一部の原子は、重合可能な反応基を有する有機基と共有結合により結合し、該有機基の反応基は該反応基と重合反応する有機化合物と結合して有機重合体層を形成していることを特徴とする有機-無機重合体。

【請求項2】 下記のa)、b)およびc)を混合して混合溶液とする混合工程（なお、製造する結晶性層状構造を有する有機重合体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の一部をPにより置換する場合には、下記のd)を添加する。また、製造する結晶性層状構造を有する有機重合体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子のうちの一部を、重合可能な反応基を有する有機基と共有結合しない原子とする場合には、下記e)を添加する。）と、

該混合溶液にアルカリを加えて該混合溶液のpHをアルカリ性に調整してそのまま、あるいはエージングによりa)化合物中の珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子、または該原子の一部をb)化合物のAl、Fe、d)化合物中のPから選ばれる少なくとも1種の原子により置換した原子を中心原子とする4面体面構造と、b)化合物中のMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属を中心原子とする8面体面構造とが結晶性の積層構造体を形成する積層構造形成工程と、

該積層構造体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の少なくとも一部の原子にそれぞれ共有結合により重合可能な反応基を有する有機基と、該有機基と反応可能でかつ単独で重合体を形成できる有機化合物と、を混合して有機基と有機化合物とを共重合させて該積層構造体に有機化合物の重合体層を形成する重合体形成工程、とからなる有機-無機重合体の製造方法。

a) 少なくとも1のアルコキシ基をもち、かつ重合可能な反応基を有する有機基と共有結合で結合した珪素を有する化合物、少なくとも1のアルコキシ基またはハロゲンをもち、かつ重合可能な反応基を有する有機基と共有結合で結合したGeを有する化合物、少なくとも1つのアルコキシ基またはハロゲンをもち、かつ重合可能な反

応基を有する有機基と共有結合で結合したGeを有する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物。

b) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシド。

c) 無機または有機の1種類あるいは2種類以上を混合した極性溶媒。

d) Pを有する化合物。

e) 少なくとも1つのアルコキシ基を有するシリコンアルコキシド、少なくとも1つのアルコキシ基を有するゲルマニウムアルコキシド、ゲルマニウムハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コート材、樹脂へのフィラーあるいは種々の機能性材料などへの利用が可能な有機-無機重合体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にコート材、成形体などの主成分材料あるいはフィラーとしての無機材料は高硬度、耐熱性などの特徴をもつが、液相もしくは溶液から迅速に緻密な固相を形成するには加熱焼成を必要とする。また、これらの無機材料は、有機溶媒や有機物相との親和性が良くない。一方、有機材料は可撓性や常温での迅速な成膜性などの特徴をもつが、硬度や耐熱性が劣るという欠点がある。このため従来より、無機材料と有機材料との上記の特徴を併せもち、しかも上記の欠点を可及的に制限した無機-有機ハイブリッド材料とかかる材料を、たとえば室温付近の温度などの容易な条件下で迅速に製造できる有効な製造方法の開発が望まれている。

【0003】かかる要望に答えようとする技術として、特開平1-108272号公報には、無機-有機ハイブリッド塗料が開示されている。この塗料は、エポキシシランの部分加水分解物とカルボニル基含有化合物と非シラン系ベースの脂肪族ポリアミンとの反応生成物とからなる耐摩耗性コーティング材料である。しかし、この場合塗膜中の無機構造は有機ポリマーに導入された1部分に限られ、しかも室温付近での有機反応による塗膜中に無機構造部分が成長したり、成膜したりすることがないため、無機材料の特徴を充分に発現させることができず、有機ポリマーに比べて飛躍的な向上は望めない。

【0004】次に本件出願人の出願に係る特開昭62-74957号公報には、本発明とは利用分野が一致していないが、無機-有機ハイブリッド材料である有機化粘土（層状粘土鉱物の層間にイオン交換反応により有機化合物を導入した層間化合物）が開示されている。かかる有機粘土は、上記出願に係る発明の目的を達成する上では極めて有効であるが、本発明が目的とする分野への適用において必ずしも充分ではない。

【0005】上記の有機化粘土は、有機物をイオン交換

反応により粘土鉱物の層間に導入するため、イオン化の困難な有機物、たとえばエポキシ部分を含むもの、末端にアミノ基を有するものなどは導入できない。また粘土鉱物固有のイオン交換容量までしか有機物が導入できない。さらに粘土鉱物と有機物とはイオン結合により結合しているため、実用の際の操作などでイオン結合が切れて有機物が遊離するおそれがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、無機部と有機部とが強固な結合をし堅牢で緻密な固相を形成した重合体であり、無機部と有機部との比率を制御が容易な重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先に表面に重合性の有機側鎖をもつ珪素系新規層状高分子を出願した。珪素系新規層状高分子の有機側鎖がアクリル、エポキシ、ビニル基のような同種の反応基をもつとき、反応基の重合反応により賦形可能な重合体を得ることができる。この重合体は無機成分を含まないものに比べ耐熱性、硬度に優れ、無機材料にない可撓性をもつが、用途によってはさらに高い可撓性をもつことが必要とされる場合がある。本発明は上記の重合体に有機分子を結合させることにより、無機部と有機部の割合を制御することで必要な物性が付与できることを見出し本発明を完成したものである。

【0008】本発明の第1の有機-無機重合体は、珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子、または該原子の一部をAl、Fe、Pから選ばれる少なくとも1種の原子により置換した原子を中心原子とする4面体面構造とMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属を中心原子とする8面体面構造とからなる結晶性の積層構造体と、該積層構造体に共有結合で結合した有機重合体層とから構成される有機重合体であって、該積層構造体を形成する4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の少なくとも一部の原子は、重合可能な反応基を有する有機基と共有結合により結合し、該有機基の反応基は該反応基と重合反応する有機化合物と結合して有機重合体層を形成していることを特徴とする。

【0009】本発明の第2の有機-無機重合体の製造方法は、下記のa)、b)およびc)を混合して混合溶液とする混合工程（なお、製造する結晶性層状構造を有する有機重合体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の一部をPにより置換する場合には、下記のd)を添加する。また、製造する結晶性層状構造を有する有機重合体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子のうちの一部分を、重合可能な反応基を有する有機基と共有結合しない原子とする場合には、下記e)を

添加する。)と、該混合溶液にアルカリを加えて該混合溶液のpHをアルカリ性に調整してそのまま、あるいはエージングによりa)化合物中の珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子、または該原子の一部をb)化合物のAl、Fe、d)化合物中のPから選ばれる少なくとも1種の原子により置換した原子を中心原子とする4面体面構造と、b)化合物中のMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属を中心原子とする8面体面構造とが結晶性の積層構造体を形成する積層構造形成工程と、該積層構造体の4面体面構造の中心原子である珪素、Geから選ばれる少なくとも1種の原子の少なくとも一部の原子にそれぞれ共有結合により重合可能な反応基を有する有機基と、該有機基と反応可能でかつ単独で重合体を形成できる有機化合物と、を混合して有機基と有機化合物とを共重合させて該積層構造体に有機化合物の重合体層を形成する重合体形成工程、とからなることを特長する。

【0010】本発明の第1は、4面体面構造の中心原子を形成する珪素およびGeから選ばれる少なくとも1種の原子と、8面体面構造の中心原子を構成するMg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属原子とが結晶性の積層構造を形成している。この積層構造は、8面体面の両側に4面体面が形成されたいわゆる2:1型構造のものと、8面体面の片側に4面体面が形成されたいわゆる1:1型構造のものがある。有機基を多く含ませたい場合や、有機基相互の結合強度を向上させたい場合には、2:1型構造のものがより望ましい。

【0011】この2:1型あるいは1:1型構造を形成するには4面体面を構成する原子と8面体面を構成する原子の割合を調整することで形成することができる。4面体面の中心原子である珪素およびGeのうちの少なくとも1種の一部はAl、FeおよびPから選ばれる1種または複数の原子で置換することができる。これらAl、Fe、Pは、珪素またはGeとの中心原子置換により容易に導入できる。

【0012】4面体面構造を形成する原子には、その一部または全部が重合性の反応基をもつ有機基と共有結合で結合している。この有機基の導入可能量は最大限で4面体の中心原子1個当たり1~3個という充分すぎる程導入できる。この有機基は、有機基の反応基と結合する反応基を有し、それ自身も重合して重合体を形成できる有機化合物と共重合して有機-無機重合体の有機部を形成している。このため有機化合物の積層構造体との配合比率を調整することで有機-無機重合体の有機性、無機性を変化させることができる。

【0013】したがって、この有機-無機重合体は、たとえばコート材などとして使用する際は有機性を高めて可撓性や常温で迅速な成膜性などの有機材料の特徴を確

保でき、かつ、無機性を高めてフィラーなどとして使用する際の有機溶媒や有機物相との親和性も確保できる。さらに、この有機-無機重合体は、有機基が共有結合で4面体面構造を構成する原子に結合しているため無機部と有機部との両者の結合が堅牢であり、コート材やフィラーとして使用する際の他の組成成分との混合および実用にあたっての各種の操作をおこなっても両者の間の結合が損なわれることはない。

【0014】また、この有機-無機重合体は、従来の粘土ハイブリッド複合材料などと比べても、より多くの表面有機基をもつため極微量の積層構造体の添加で有機化合物重合体の耐熱性などの物性の改善を図ることができる。積層構造体の添加量は原理的には0%を超え100%未満の添加で有用な重合体の成形物を得ることができるが0.05重量%から85重量%が望ましい。

【0015】本発明の有機-無機重合体の中でも、以下のものはシランカップリング剤として用いられる安価なオルガノアルコキシシランから容易に合成かのもであり、また反応性の高い有機側鎖をもつことが望ましい。これは、アミノ、エポキシ、メルカプト、アクリル、メタクリルまたはビニル基をもつ有機側鎖をもち、これと共有結合したSiを中心としてそのまわりに酸素が4面体配位した構造の層と、Mgを中心原子とし、そのまわりに酸素が8面体配位した構造の層とが積層した結晶性の積層構造体を有する有機珪素系重合体である。

【0016】本願の第2の発明の製造方法は、各成分を混合する混合工程と、混合物のpHを調整して無機部の結晶性積層構造を形成する積層構造形成工程と、積層構造体に有機化合物を加えて重合させる重合体形成工程とからなる。混合工程では、4面体面を構成する原子を有する化合物a)、8面体面を構成する原子を有する化合物b)と、必要に応じてPを有する化合物d)またはシリコンアルコキシド、ゲルマニウムアルコキシド、またはゲルマニウムハロゲン化物e)と極性溶液c)を混合液とする。4面体面を構成する原子を有する化合物a)としては、たとえば、アルコキシ基および重合可能な官能基を有するオルガノアルコキシシランなどの有機珪素化合物、オルガノゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物などが挙げられる。8面体面を構成する原子を有する化合物b)としては、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zrから選ばれる少なくとも1種の金属原子の無機塩、有機塩、アルコキシドなどを用いる。このうち、Al、Feは8面体面を構成する原子となると共にその一部は4面体面を構成する原子(珪素、Geの一部を置換する原子となる。極性溶媒c)としては水、アルコール、アセトン、有機酸、無機酸などのうちの1種または2種以上の混合した極性溶液が利用できる。上記の化合物a)、b)は必ずしも完全に溶解する必要はなく、ある程度の分散状態であっても目的を達成できる。

【0017】なお、混合時にPを有する化合物d)を添加することができる。この化合物d)中のPが4面体面を構成する原子(珪素、Ge)の一部を置換する原子となる。この化合物d)としては、リン酸またはその誘導体、Pの無機塩、Pの有機塩等がある。また混合時に、シリコンアルコキシド、ゲルマニウムアルコキシド、またはゲルマニウムハロゲン化物e)を添加することができる。この化合物e)も化合物a)と同様に積層構造体に組み込まれる。これは本願ではアルコキシ基は特に有機基と定義していない。この化合物e)の添加により4面体面構造の中心原子である珪素またはGeのうちの一部を重合可能な反応基を有する有機基と共有結合していない原子とする。この化合物e)を化合物a)に対して所定の比率で併用することにより積層構造体中の無機部の割合が調整できる。

【0018】積層構造形成工程では、調製された混合溶液のpHをアルカリ性にして積層構造体の成長を促進する。混合溶液をアルカリ性にするpH値は、原料系の選択などの要因により一律には規定できないが、たとえば、pH8~10程度であるが、積層構造の結晶が成長して混合溶液のゲル化が希望する程度以上の速さで進行するpHで、かつ結合している有機基が損なわれる様な強アルカリ性でなければよい。この積層構造形成工程は室温でも十分進行するが、有機基を損なわない程度の一定の高さの温度条件でおこなうこともできる。この積層構造形成工程は、原料の選択や反応条件次第で、直ちに完了する場合もある。またある程度、たとえば1~2日間程度のエージングを要する場合もある。得られたゲル状の積層構造体は、一旦溶媒を除去して乾燥粉末として単離するのが好ましい。

【0019】本発明の積層構造形成工程で積層構造体が形成されるメカニズムは必ずしも明確ではないが、極性溶液c)に前記のa)、b)、d)、e)各成分を溶解または分散させて混合溶液のpHをアルカリ性に調整すると、金属を中心原子とする8面体面の結晶構造が先行して成長しつつこれに追従してオルガノアルコキシシランの珪素またはGeがアルコキシ基の加水分解の後の脱水縮合により8面体面に結合し、この珪素またはGeを中心に4面体面の結晶構造が成長して4面体面と8面体面との積層構造が形成されていくものと推定している。したがって、珪素またはGeの4面体面の一部に有機基が直接結合した状態でも珪素またはGeの4面体面は8面体面に追従して形成され、結局無機質の積層構造が形成され则认为している。

【0020】重合体形成工程では、積層構造体に有機化合物を混合し通常の重合法により積層構造体の有機基を有機化合物に共重合させる。この場合必要に応じて開始剤あるいは加熱により重合を進行させる。重合法はいわゆる、注型重合、塊状重合、懸濁重合などが適用できる。また、光線を照射して光重合させることもできる。

10

20

30

40

50

この有機化合物は粉体である積層構造体に均一に混合させるため常温または加熱により液状となるか溶媒に可溶であることが必要である。これらの条件を満たすものであれば利用できるが、たとえば、有機基がアクリル系であればアクリル系有機化合物、ビニル基をもつ有機化合物が適当であり、エポキシ系であればエポキシ基をもつ有機分子もしくは重合末端がアミノ基になるようなポリマーを形成する有機化合物が適当である。またここでいう有機化合物は必ずしも低分子量である必要はなく、高分子もしくはオリゴマーであってもよい。この有機化合物の量を調整することで有機部の無機部に対する比率を制御することができる。

【0021】添加する有機化合物が液状であればそのまま積層構造体に添加混合すればよい。また加熱により液状となる有機化合物の場合は熱浴中での添加、混合が必要である。溶媒中で両者を混合する際は、積層構造体が膨潤し、かつ有機化合物が溶解するような共通溶媒を用いる必要がある。添加する有機化合物もしくは溶媒によっては積層構造体が即座に分散せず時間が必要となるばかりであるが、その場合はミキサーなど強制攪拌したり超音波を加えるなどして有機化合物もしくは溶媒の分散を促進することができる。

【0022】加える有機化合物によっては重合に必要な触媒、もしくは開始剤などが必要である。また上記の有機化合物に加えて顔料、可塑剤のような成分を加えることができる。本発明の有機-無機重合体は、有機部と無機部とが共有結合で結合されており表面に有機部と内部の無機部とで形成されている。このため本発明の有機-無機重合体は、従来のFPRなどの複合材料で合成樹脂とその中に分散している無機物の間に化学結合がなく単に混合している状態のものとは異なる。また粘土表面に有機イオンを含む樹脂と結ばれている粘土-ハイブリッド複合材料もあるが、これは粘土と有機イオンの間の結合はイオン結合のため共有結合と異なり結合力が弱く切れやすい。ところが本発明では樹脂層の有機部と無機部とが共有結合で結ばれ他の結合に比べて強固な結合を形成している。

【0023】

【作用】本発明の有機-無機重合体は、結晶性の無機構造部分が、4面体面と8面体面とが積層された構造で形成されており、該4面体面を構成する中心原子には、重合性の有機基が共有結合で結合し、該有機基が他の重合性の有機化合物と共重合して有機部を形成している。そのため有機部と無機部とが積層しており、有機部を主体とした場合は無機部により有機部に高硬度、高耐熱性を付与することができる。逆に無機部が主体となっている場合には、有機物で覆われた無機材料としてフィラー、コート材として使用することができる。

【0024】このため、他の有機物との親和性が高く可撓性のあるフィラー、コート材とすることができる。ま

たこの有機-無機重合体の製造方法では、工程中有機部と無機部の割合を容易に制御することができる。すなわち、共重合させる有機化合物の量や、混合工程で添加するアルコキシシランの量などにより有機-無機重合体中の有機部、無機部の割合を制御できる。

【0025】この有機-無機重合体は、無機構造のうちの4面体面を構成する中心原子と有機基とが共有結合で結合しており、この有機基は有機層部を構成する有機化合物と共重合して重合体を形成している。このため無機部と有機部とが従来のイオン結合で無機部に有機部が結合している場合に比べ強固に結合しており、操作時および使用時に無機部と有機部との間の結合が切れて両者が剥離するのが防止できる。

【0026】この有機-無機重合体の製造は、極性溶液に所定の原料を溶解し、溶液のpHを弱アルカリ性にするこゝで容易に積層構造体が形成できる。この積層構造体に有機化合物を添加混合して通常の方法により製造することができる。そして無機部と有機部の比率は混合工程および重合工程での配合仕込み比を変えるのみで容易にできる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）

（混合工程）1Nの水酸化ナトリウム水溶液200mlに水4000mlを加えて希釈した水酸化ナトリウム水溶液（A液）を調整した。別に1000mlのメタノールに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MPTS）49.6gと塩化マグネシウム6水和物20.4gを加えてよく攪拌してB液を調整した。

（積層構造形成工程）B液を攪拌しながらA液を添加混合して混合液をゲル化させて珪素原子を中心とする4面体面構造とマグネシウム原子を中心とする8面体面構造とが積層した結晶性の積層構造を有する積層構造体を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して粉末状として単離した。この積層構造体は4面体面の珪素を中心原子に、有機基のメタクリル酸が活性基として珪素にプロピル基を介して共有結合を形成して有機基を形成している。

（重合工程）上記の積層構造体生成物1gにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）2g、光重合開始剤としてベンゾイルイソプロピルエーテル0.03gを加えて攪拌混合した。この混合液をアクリル板に（膜厚100μmおよび500μm（0.5mm）程度に）塗布し、高圧紫外線ランプで1時間紫外線を照射して光重合させた。その結果、アクリル板上にHEMAとメタクリル酸残基とが共重合した有機重合体層をもつ有機-無機重合体のコート膜が形成された。このコート膜の表面硬度を鉛筆法により測定したところどちらも6Hであり、HEMA単独重合体の表面硬度6B以下に比べてより向上

していた。このことにより有機-無機重合体が有機重合体の表面硬度を向上させることが可能であることを示している。また、0.5mmと従来のVV系ハードコート材料(50μm以下)にくらべ厚塗りが可能となった。

(実施例2) 実施例1で作製した積層構造体12gにメタクリル酸メチル(MMA)5g、光重合開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテル0.07gを加えて攪拌混合した。この混合液をアクリル板状に膜厚100μm程度に塗布し、高圧紫外線ランプで1時間紫外線を照射して光重合させた。その結果、MMAと積層構造体のメタクリル酸残基とが共重合した有機重合体層をもつ有機-無機重合体のコート膜が形成された。このコート膜の表面硬度を鉛筆法により測定したところ9Hであり、MMA重合体の表面硬度6Bに比べて著しく向上していた。

【0028】(実施例3) 実施例1で作製した積層構造体をHEMAに対して0.05、0.5、1、3、6、5、12.5、25、50、75、85重量%の割合と\*

\* なるようにHEMAに混合した試料を作製した。この各試料に光重合開始剤のベンゾイルイソプロピルエーテル1重量%加えて攪拌混合した。これを20mm×10mm×1mmの型に流し込み高圧紫外線ランプで1時間紫外線を照射して光重合させて板状物を得た。上記で得た各板状物についてDMA(動的粘弾性)を測定した。DMAの測定から得られた損失弾性率E''のピークにより各板状重合体のガラス転移点を求めた。その結果を図および表1に示す。

【0029】表1にはHEMA重合体中に配合した積層構造体の割合とガラス転移温度との関係を示した。表1に示すように積層構造体に0.05重量%HEMAに加え重合した珪素系重合体は、HEMA単独の重合体に比べてガラス転移温度が約4℃高くなる。さらにHEMAに配合する積層構造体の量が増えるにしたがい有機珪

【表1】

積層構造体の含有量 (%)	0	0.05	0.5	1.0	3.0	6.5
ガラス転移温度 (℃)	90.7	94.2	94.0	97.2	98.1	101.2
積層構造体の含有量 (%)	12.5	25.0	50.0	75.0	85.0	
ガラス転移温度 (℃)	102.2	105.3	105.9	×	×	

素系重合体のガラス転移温度も上昇し、積層構造体の添加量が50重量%の場合はHEMA単独の重合体に比べてガラス転移温度が15℃高くなっている。さらに積層構造体の添加割合が75重量%以上では有機-無機重合体のガラス転移温度を示さなくなる。したがって、無機性の強い有機-無機重合体になっている。

【0031】図1は表1のデータを線グラフとして描いたもので、少量の積層構造体の添加でガラス転移温度が急激に上昇することを示している。さらにこの有機-無機重合体のガラス転移温度yと積層構造体xの含有率との間には $y = 96.752 + 5.3755 \log x$ の関係があることが判明した。このことは光重合時に積層構造体とHEMAが反応し結合していることを示す。また

0.05重量%といった極少量の積層構造体の添加でHEMA重合体の耐熱性を高めるのに寄与することが判明した。

【0032】

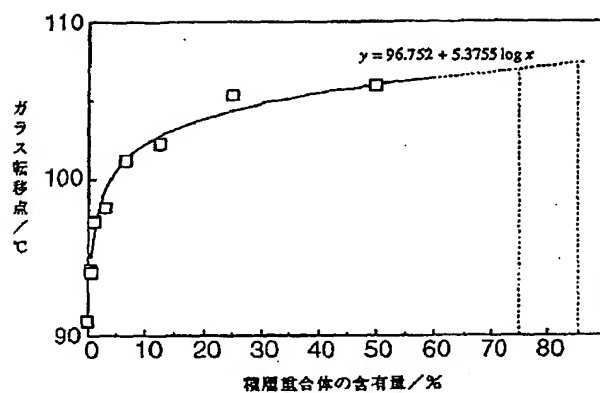
【発明の効果】この有機-無機重合体は、有機部を形成する共重合性の有機化合物の種類により色、表面の親水性/疎水性、比誘電率などの特性を付与することができる。また、有機-無機重合体は、有機部と無機部との比率を変えることにより、有機重合体のフィルターやコート材などの用途に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この図は、積層構造体の含有%による重合体のガラス転移温度の変化の様子を示す線グラフである。



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 水谷 克弥

愛知県名古屋市中村区名駅4丁目7番23号  
豊田通商株式会社内